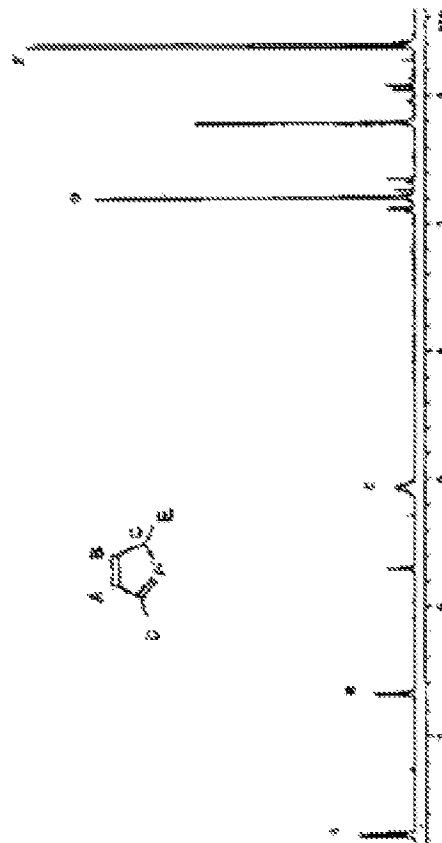


**PRODUCTION OF LOW ALPHA-OLEFIN POLYMER****Publication number:** JP9176228**Publication date:** 1997-07-08**Inventor:** URATA HISAO; NISHIMURA SUGIO; AOSHIMA NORIYUKI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** C08F4/69; C07C2/32; C07C11/107; C08F4/60; C08F10/00; C10G50/00; C08F4/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F10/00; C10G50/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00**- European:****Application number:** JP19950333493 19951221**Priority number(s):** JP19950333493 19951221

Report a data error here

**Abstract of JP9176228**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a production process, whereby a low  $\alpha$ -olefin polymer (e.g. a low 1-hexene polymer) can be produced in a high yield with a high selectivity and industrially advantageously without complicated operations. **SOLUTION:** In the process for producing a low  $\alpha$ -olefin polymer by using a chromium catalyst, the catalyst used at least comprises a chromium compd., a nitrogen compd. having a carbon-nitrogen double bond in a nonarom. ring (a compd. having an endocyclic imino group), and an alkylaluminum compd.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176228

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69	M F G		C 0 8 F 4/69	M F G
10/00			10/00	

審査請求 未請求 請求項の数10 ○ L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-333493

(22) 出願日 平成7年(1995)12月21日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 浦田 尚男

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 西村 杉雄

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 青島 敬之

神奈川県横浜市青葉区鳴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

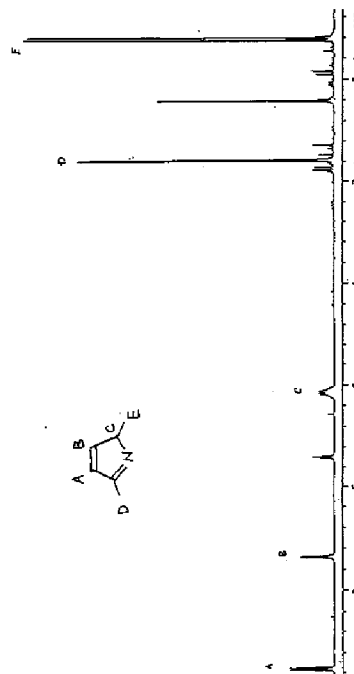
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、非芳香族性環式構造内に炭素-窒素二重結合を有する含窒素化合物(「環内イミノ基含有化合物」)、及びアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用する。



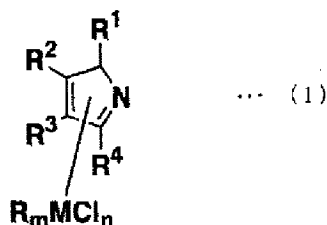
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、非芳香族性環式構造内に炭素-窒素二重結合を有する含窒素化合物（以下、「環内イミノ基含有化合物」という）、及びアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項2】 溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行う請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 環内イミノ基含有化合物が、下記一般式（1）で表される化合物である請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【化1】



（一般式（1）中、 $R^1$ から $R^4$ は水素原子もしくは炭素数1から20の分岐があってもよい炭化水素基であり、 $R^3$ と $R^4$ は一体となって環を形成していてもよい。Mは周期律表の第3、4、5、12、13及び14族から選ばれる元素である。m、nは $0 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 5$ 、 $2 \leq m+n \leq 5$ を満足し、m+nの値はMの価数と一致する数字である。Rは水素原子もしくは炭素数1から20の分岐があってもよい炭化水素基であり、mが2以上の場合、同一または異なっているもよい。）

【請求項4】 クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンと同時に接触させる請求項2又は3に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 環内イミノ基含有化合物及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する請求項2～4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】 環内イミノ基含有化合物及びクロム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する請求項2～4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】 クロム化合物を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン、アルキルアルミニウム化合物、及び環内イミノ基含有化合物を導入する請求項2～4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項8】 アルキルアルミニウム化合物を含む溶液

中に $\alpha$ -オレフィン、環内イミノ基含有化合物、及びクロム化合物を導入する請求項2～4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項9】 クロム化合物、環内イミノ基含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ独立に導入する請求項2～4の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項10】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求項1～9の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる工業的有利な $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】先に本発明者らは、特開平7-165815号公報において、クロム塩、アミン、 $\alpha$ -オレフィン、およびアルキルアルミニウムの接触方法を規定することにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を効率的に行う方法を提案した。この方法に従えば、特にエチレンの低重合反応により1-ヘキセンを高活性で得ることができる。また、南アフリカ特許93/0350には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒系を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-165815号公報に記載された方法では、触媒活性及び1-ヘキセンの得率が不十分であるという欠点を有する。また、南アフリカ特許93/0350に記載された方法では、触媒の前調製工程、及び不安定な触媒の単離工程を必要とし、操作が煩雑であるばかりか、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。

【0004】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、煩雑な操作なしで工業的有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、特定のクロム系触媒を使用するならば、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応が、高

活性で進行して高純度の $\alpha$ -オレフィン低重合体、特に1-ヘキセンが生成するとの知見を得た。

【0006】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、非芳香族性環式構造内に炭素-窒素二重結合を有する含窒素化合物（以下、「環内イミノ基含有化合物」という）、及びアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物と環内イミノ基含有化合物とアルキルアルミニウム化合物との組み合わせからなる触媒系を使用する。

【0008】本発明で使用されるクロム化合物は、一般式 $\text{CrX}_1$ で表される。但し、一般式中、Xは、任意の有機基または無機基もしくは陰性原子、1は1から6の整数を表し、そして、1が2以上の場合、Xは同一又は相互に異なってもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記の式中の1としては2以上が好ましい。

【0009】有機基としては、炭素数が通常1〜30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシ基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシ基、 $\beta$ -ケトエステル基およびアミド基等が例示される。炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラール基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0010】好ましいクロム化合物は、アルコキシ塩、カルボキシ塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、あるいはハロゲン化物であり、具体的にはクロム(IV)-トープトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ （但しここでPhはフェニル基を示す。）、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0011】また、上記のクロム化合物と電子供与体とからなる錯体も好適に使用することができる。電子供与体としては、窒素、酸素、リンまたは硫黄を含有する化合物の中から選択される。上記窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラゼン、ピロリドン等が挙げられる。

【0012】上記酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0013】上記リン含有化合物としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。上記硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0014】従って、クロム化合物と電子供与体とからなる錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ （ここでTHFはテトラヒドロフランを表す。）、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-n-C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ （ここでPhはフェニル基を表す。）、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0015】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等としては、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=$

$\text{CCH}_3(\text{OCH}_3)$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{=CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0016】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することもできるが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用するのが好ましいが、かかる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行なわなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用の場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大という問題をも回避することができる。

【0017】本発明で使用する環内イミノ基含有化合物は、炭素-窒素二重結合を含む非芳香族性環式構造を有する含窒素化合物であればよい。具体的には、1-アザ-1-シクロペンテン、1-アザ-1-シクロヘキセン、1-アザ-1-シクロヘプテン、1-アザ-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-3,4-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-2,3,4-トリメチル-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-1,3-シクロヘキサジエン、1-アザ-2,6-ジメチル-1,3-シクロヘキサジエン、1-アザ-1,3-シクロヘプタジエン、9-アザ-ビシクロ[4.3.0]ノナ-1(9),6(7)-ジエンなどが挙げられる。これらのうち、特に1-アザ-1,3-シクロアルカジエン骨格を持つものが好ましく、中でも1-アザ-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-3,4-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン、1-アザ-2,3,4-トリメチル-1,3-シクロペンタジエン、9-アザ-ビシクロ[4.3.0]ノナ-1(9),6(7)-ジエン等が特に好ましい。

【0018】また、環内イミノ基含有化合物には、上記したような単なる含窒素複素環化合物(以下、「環内イミン化合物」という)のみでなく、環内イミン化合物と他の化合物との複合体が含まれる。例えば、環内イミン化合物と第3、4、5、12、13又は14族の元素の塩化物(以下、「多価元素塩化物」という)との付加物が例示される。該多価元素塩化物としては、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、四塩化チタン、ジメチルジクロロチタン、四塩化ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、四塩化ハフニウム、三塩化バナジウム、五塩化ニオブ、塩化亜鉛、塩化カドミウム、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウム、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、四塩化ケイ素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、トリメチルゲルマニウムクロリド、四塩化

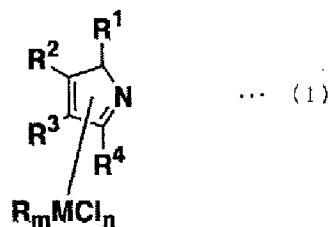
スズ、ジブチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ヘキサクロシクロヘキサン、塩化アリル等が例示される。

【0019】上記付加物は配位結合を介して環内イミン化合物に多価元素塩化物が結合した化合物であり、例えば、多価元素塩化物が、1)炭素-窒素二重結合に配位したもの、2)1-アザ-1,3-シクロアルカジエンのジエン部分に配位したものあるいは3)炭素-炭素二重結合に配位したもの、あるいは4)窒素原子に配位したものが例示される。

【0020】これらの環内イミノ基含有化合物のうち、下記一般式(1)で表される1-アザ-1,3-シクロペンタジエン骨格を含む環内イミン化合物と多価元素塩化物との付加物が好ましい。

【0021】

【化2】



【0022】(一般式(1)中、 $\text{R}^1$ から $\text{R}^4$ は水素原子もしくは炭素数1から20の分岐があってもよい炭化水素基であり、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ は一体となって環を形成していてもよい。Mは周期律表の第3、4、5、12、13及び14族から選ばれる元素である。m、nは $0 \leq m \leq 4$ 、 $1 \leq n \leq 5$ 、 $2 \leq m+n \leq 5$ を満足し、m+nの値はMの価数と一致する数字である。Rは水素原子もしくは炭素数1から20の分岐があってもよい炭化水素基であり、mが2以上の場合、同一または異なっている。)。

【0023】上記式中、Mはアルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズが好ましく、 $\text{R}^1$ から $\text{R}^4$ は水素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチルの様な低級アルキル基が好ましい。m及びnは同一のMに対して、上記定義を満たす限りにおいて、複数の値をとり得る。また、式中、1-アザ-1,3-シクロペンタジエン骨格と多価元素塩化物とを結ぶ線は、前記1)~4)の4種類の配位結合のいずれかを示しているものであり、特に限定されない。さらに、環内イミノ基含有化合物としては、Mが相互に異なる複数種を低重合反応系中に共存させることもできる。

【0024】環内イミン化合物と多価元素塩化物との付加物の合成法としては、以下の方法を例示することができる。

(1)環内イミン化合物と多価元素塩化物を溶媒中、任意の温度下、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応させる方法、(2)ピロール又はピロール誘導体と

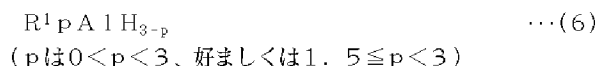
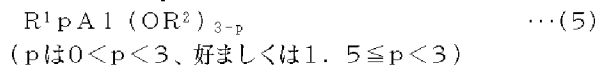
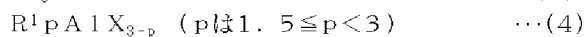
多価元素塩化物を溶媒中、任意の温度下、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応させる方法、(3)ピロール又はピロール誘導体と多価元素塩化物及び下記で説明するようなアルキルアルミニウム化合物を溶媒中、任意の温度下、好ましくは窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応させる方法、等によって合成することができる。

【0025】この際の溶媒としてはヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレンの様な炭化水素、テトラヒドロフラン、エーテル、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が例示される。これらは単独で使用する他、2種類以上の混合物を溶媒として使用することもできる。



【0028】(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、 $X$ はハロゲン原子を表し、 $p$ は $0 < p \leq 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ 、 $r$ は $0 \leq r < 3$ 、 $s$ は $0 \leq s < 3$ のそれぞれの数であって、しかも $p+q+r+s=3$ である数を表す。)

【0029】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(3)で示されるトリアルキルアル



【0031】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げらる。また、これらの2種以上の混合物を用いることもできる。これらの中、ポリマーの副生が少ないという点で、トリアルキルアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0032】本発明においては、上記の各触媒成分からなる触媒系を使用して、通常、溶媒中で、 $\alpha$ -オレフィンの低重合を行なう。クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させることが好ましい。この接触態様を採用することにより、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体化合物の選択率が非常に高く、また、得られる $\alpha$ -オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0033】また、上記の特定の接触態様のうち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを予め接触させない態様に維持し、且つ、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンと同時に接触させる方法を採用することが好ましい。

【0026】上記ピロール又はピロール誘導体としては、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、2,3,4-トリメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3,3',4,4'-テトラメチルジピロロメタンが例示される。上記(1)~(3)の方法のうちでは、ピロール又はピロール誘導体から合成した環状イミン含有化合物を用いる方法が好ましい。本発明で使用されるアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(2)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0027】

【化3】

...(2)

ミニウム化合物、一般式(4)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(5)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(6)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、 $X$ および $R^2$ の定義は前記と同じである。

【0030】

【化4】

...(3)

...(4)

...(5)

...(6)

【0034】上記の特定の接触態様は、具体的には、

1) 環内イミノ基含有化合物及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、

2) クロム化合物及び環内イミノ基含有化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、

3) クロム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、環内イミノ基含有化合物及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、

4) アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、環内イミノ基含有化合物及びクロム化合物を導入する方法、

5) クロム化合物、環内イミノ基含有化合物、アルキルアルミニウム化合物及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法、などによって行なうことができる。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0035】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においてもか

かる態様が維持されることを意味する。クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次のように推定される。

【0036】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物を接触させた場合、クロム塩に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、かかる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で得られるアルキルクロム化合物と異なり、それ自身では不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低下する。

【0037】本発明において、原料 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2〜30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることができる。

【0038】本発明において、溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1〜20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が溶媒として使用される。これらは、単独で使用する他、2種類以上の混合物を溶媒として使用することもできる。

【0039】ハロゲン化炭化水素溶媒は環内イミノ基含有化合物の可溶化剤として好適に用いられる。ハロゲン化炭化水素は、一般に炭化水素溶媒に溶けにくい環内イミノ基含有化合物の良い可溶化剤であり $\alpha$ -オレフィン低重合体製造時の溶媒としても好適に用いられる。また、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを溶媒として用いることもできる。これらは、低重合反応の開始前に触媒成分として触媒系に組み込むこともできる。溶媒用としては、炭素数が4〜30の $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。

【0040】特に、溶媒としては、炭素数が4〜7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。

これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することができる。さらに、脂環式飽和炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0041】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1.0 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物 $1 \text{ mol}$ 当たり、通常 $50 \text{ mmol}$ 以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、 $0.1 \text{ mol}$ 以上とするのがよい。そして、上限は、通常 $1.0 \times 10^4 \text{ mol}$ である。また、環内イミノ基含有化合物の使用量は、クロム化合物 $1 \text{ mol}$ 当たり、通常 $0.001 \text{ mol}$ 以上であり、好ましくは $0.005 \sim 1000 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 100 \text{ mol}$ の範囲とされる。

【0042】本発明における反応温度は $0 \sim 250^\circ\text{C}$ であるが、好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 100^\circ\text{C}$ である。また、反応圧力は常圧ないし $250 \text{ kg/cm}^2$ の範囲から選択し得るが、通常は、 $100 \text{ kg/cm}^2$ 以下で十分である。クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させる場合の反応圧力は常圧ないし $250 \text{ kg/cm}^2$ の範囲から選択し得るが、 $2 \text{ kg/cm}^2$ 以上で接触させることが、触媒活性の向上ならびに触媒活性低下を抑制できる点から好ましい。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは $0.5 \sim 6$ 時間の範囲とされる。

【0043】また、反応形式は回分式、半回分式または連続式の何れであってもよく、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性及び三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の範囲とされる。反応中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行なわれ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に製造することができる。

【0044】クロム系触媒の構成要素として環内イミノ基含有化合物を使用すると高い活性、選択性が実現される理由は未だ詳らかではないが、環内イミノ基含有化合物が存在することにより、1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造するクロム系触媒の活性種を効率良く生成することが可能であるためと推定される。

【0045】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更

に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

参考例1（環内イミノ基含有化合物-1の合成例）

三方コックを備えた10mlのシュレンク管にスターラーバーを入れ真空窒素置換した後、塩化アルミニウム（0.156mmol）をとり再度真空窒素置換した。2,5-ジメチルピロール（0.156mmol）の塩化メチレン溶液を加え1時間攪拌した結果、1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン-塩化アルミニウム付加物（環内イミノ基含有化合物-1）を得た。このNMRスペクトルを以下にまとめる。

【0046】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準、図1)

$\delta=7.77$  (d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , 1H)  
 $6.69$  (dd,  $J=5.1, 0.9\text{ Hz}$ , 1H)  
 $5.0$  (m, 1H),  $2.77$  (d,  $J=2.8\text{ Hz}$ , 3H)  
 $1.60$  (d,  $J=7.4\text{ Hz}$ , 3H)

この環内イミノ基含有化合物は、そのまま、もしくは、塩化メチレンを留去した後に任意の溶媒を加え、低重合に供することができる。

【0047】参考例2（環内イミノ基含有化合物-2の合成例）

三方コックを備えた10mlのシュレンク管にスターラーバーを入れ真空窒素置換した後、攪拌を行いながら、トリエチルアルミニウム（0.312mmol）のn-ヘプタン溶液、四塩化スズ（0.156mmol）のn-ヘプタン溶液、2,5-ジメチルピロール（0.156mmol）のn-ヘプタン溶液をこの順に入れた。攪拌しながら沸騰する温度まで加熱し、30分、その温度で加熱攪拌を継続する。室温まで冷却し、n-ヘプタン層を取り去り黄色の1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン骨格を有する環内イミノ基含有化合物-2を得た。このNMRスペクトルを以下にまとめる。

【0048】 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準、図2)

$\delta=7.77$  (d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , 1H)  
 $6.69$  (dd,  $J=5.1, 0.9\text{ Hz}$ , 1H)  
 $5.0$  (m, 1H),  $2.77$  (d,  $J=2.8\text{ Hz}$ , 3H)  
 $1.60$  (d,  $J=7.4\text{ Hz}$ , 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS基準、図3)

$\delta=187.8, 163.3, 130.2, 75.5, 19.8, 15.8$

C-H COSYを図4に示した。

【0049】実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには3kg/cm<sup>2</sup>に耐える破裂板を備えた

触媒フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン（120ml）、環内イミノ基含有化合物-1（0.156mmol）の0.5ml塩化メチレン溶液、およびトリエチルアルミニウム（0.624mmol）のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にクロム（III）-2-エチルヘキサノエート（25mg, 0.052mmol）のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全量は122mlであった。この時点では、クロム化合物とトリエチルアルミニウムは接触していない。

【0050】まず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm<sup>2</sup>になるまで導入し、以後、全圧を35kg/cm<sup>2</sup>に、反応温度を80℃に維持した。30分後、オートクレーブを室温に下げ反応を停止した。オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、汙過機によって反応液中の副生ポリマー（主としてポリエチレン）を分離除去して $\alpha$ -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果を表-1に示した。

【0051】実施例2

n-ヘプタン（120ml）、1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-シクロペンタジエン-塩化アルミニウム付加物（0.156mmol）の0.5ml塩化メチレン溶液、およびトリエチルアルミニウム（0.624mmol）のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込む操作の代わりに、参考例1の2,5-ジメチルピロールの代わりにピロールを用いたこと以外は参考例1と同様の操作を行うことによって得られた1-アザ-1,3-シクロペンタジエン-塩化アルミニウム付加物（0.156mmol）の1mlのn-ヘプタン溶液にトリエチルアルミニウム（0.624mmol）のn-ヘプタン溶液を加えた溶液をn-ヘプタン（120ml）に引き続いてオートクレーブ胴側に仕込む操作を行ったこと以外は実施例1と同様に反応を行った。結果を表-1に示した。

【0052】実施例3

環内イミノ基含有化合物-1の代わりに環内イミノ基含有化合物-2を使用したこと以外は実施例1と同様に反応を行ったところ、同様に低重合反応が進行し $\alpha$ -オレフィン低重合体が得られた。結果を表-2に示した。

【0053】実施例4

窒素雰囲気下、室温でトルエン（2ml）中で2,5-ジメチルピロール（58.91mg, 0.62mmol）とSnCl<sub>4</sub>（109.1mg, 0.42mmol）を反応させた。15分攪拌すると黄橙色のオイルが析出した。これにトリエチルアルミニウムのトルエン溶



液(1M, 3.1ml)を加え、室温で15分間反応させたところ、黄色の溶液が得られた。この時点で、反応溶液の<sup>1</sup>H-NMR測定を行ったところ、1-アザ-2,5-ジメチル-1,3-ペンタジエン骨格を有する環内イミノ基含有化合物であることを確認した。この黄色溶液にCr(2EHA)<sub>3</sub>(100mg, 0.21mmol)を加え、5分間室温で反応させた後、溶媒を留去した結果、褐色のオイル(0.558g)が得られた。このオイルにシクロヘキサン(10ml)を加え、薄褐色の懸濁液を得た。

【0054】別途、実施例1と同様に組み立てた300mlオートクレープに、窒素雰囲気下、シクロヘキサン(100ml)および上記で調製した懸濁液の上澄み液0.47mlを加えた。オートクレープを80℃に加熱し、この温度でエチレンを導入した。エチレンを全圧38kg/cm<sup>2</sup>になるまで導入し、全圧を38kg/cm<sup>2</sup>に、反応温度を80℃に維持した。30分後、オートクレープを室温に下げ反応を停止した。

【0055】オートクレープの圧力を解除して脱ガスを行った後、汙過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を分離除去してα-オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフィーによるα-オレフィン低重合体の組成分析の結果を表-2に示した。

【0056】表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、「DCM」は塩化メチレンを表し、「CHX」はシクロヘキサンを表し、Cr化合物種類のCr(2EHA)<sub>3</sub>はクロム(III)-2-エチルヘキサノエートを表し、環内イミノ基含有化合物原料のDMPは2,5-ジメチルピロールを表す。実施例1及び2で用いた環内イミノ基含有化合物は、本文中記載の合成法の(2)によるものである。また、触媒効率の単位は、g-α-オレフィン/g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g-α-オレフィン/g-クロム・hrである。

【0057】

【表1】

表-1

	実 施 例	
	1	2
溶媒種類(量:ml)	HP(122)+DCM(0.5)	HP(123)
Cr化合物種類	Cr(2EHA) <sub>3</sub>	Cr(2EHA) <sub>3</sub>
Cr化合物量(mg)	25	25
Cr化合物(mmol)(a)	0.052	0.052
環内イミノ基含有化合物(mmol)(b)	0.156	0.156
Et <sub>3</sub> Al(mmol)(c)	0.624	0.624
環内イミノ基含有化合物原料	DMP	pyrrole
触媒成分モル比(a:b:c)	1:3:12	1:3:12
<生成物量(g)>	68.85	3.13
<組成分布(wt%)>		
C4	0.22	1.50
C6 全体	91.55	85.21
C6 中の1-hexene 含量(wt%)	98.80	94.35
C8	0.51	1.72
C10-20	7.70	5.82
C22-30	0.00	0.00
副生PE	0.02	5.75
<触媒効率>	2754	125
<触媒活性>	51000	2317

【0058】

【表2】

表-2

	実 施 例	
	3	4

溶媒種類 (量:ml)	HP(122)+DCM(0.5)	CHX
Cr化合物種類	Cr(2EHA) <sub>3</sub>	Cr(2EHA) <sub>3</sub>
Cr化合物量 (mg)	25	4.5
Cr化合物 (mmol) (a)	0.052	0.0095
環内イミノ基含有化合物 (mmol) (b)	0.156	0.028
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.624	0.143
環内イミノ基含有化合物原料	DMP	DMP
触媒成分モル比(a:b:c)	1:3:12	1:3:15
<hr/>		
<生成物量(g)>	61.86	11.33
<組成分布(wt%)>		
C4	0.10	0.003
C6 全体	93.06	98.20
C6 中の1-hexene 含量(wt%)	98.70	99.90
C8	0.45	0.58
C10-20	6.35	1.13
C22-30	0.00	0.00
副生PE	0.03	0.04
<触媒効率>	2475	4941
<触媒活性>	46700	47518

## 【0059】

【発明の効果】本発明方法によれば、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る。

## 【図面の簡単な説明】

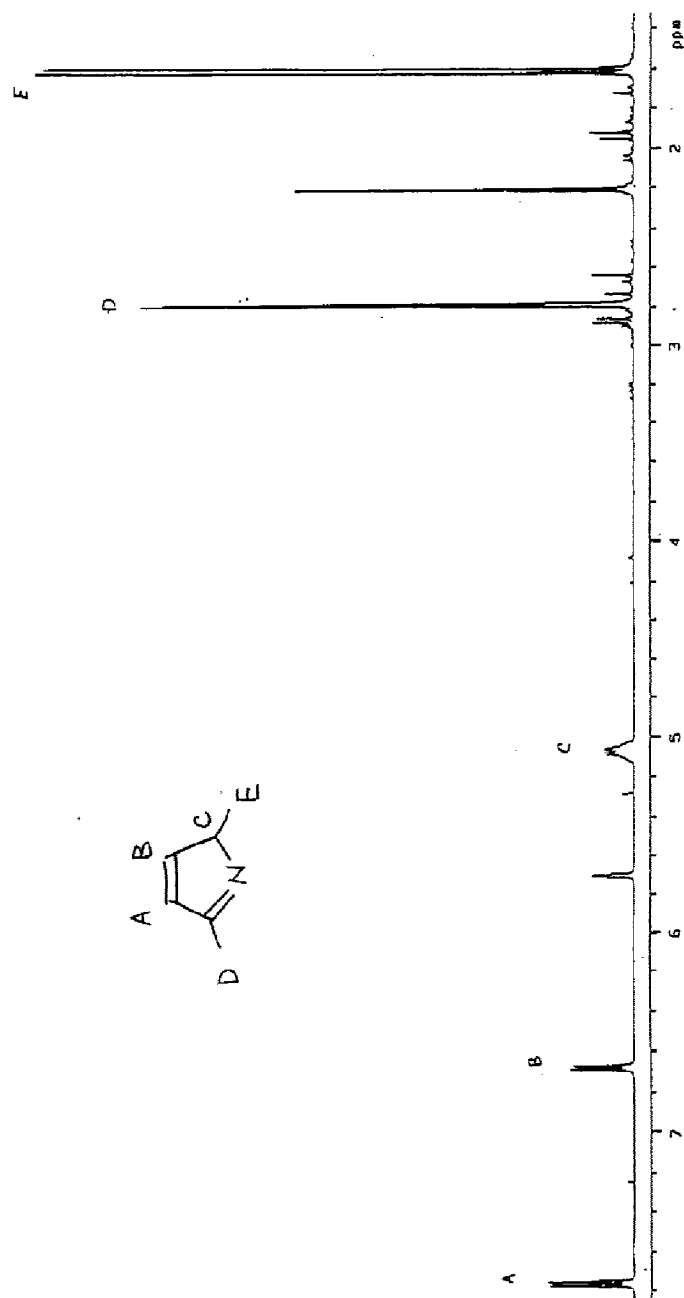
【図1】参考例1で得られた環内イミノ基含有化合物-1の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのチャート図である。

【図2】参考例2で得られた環内イミノ基含有化合物-2の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルのチャート図である。

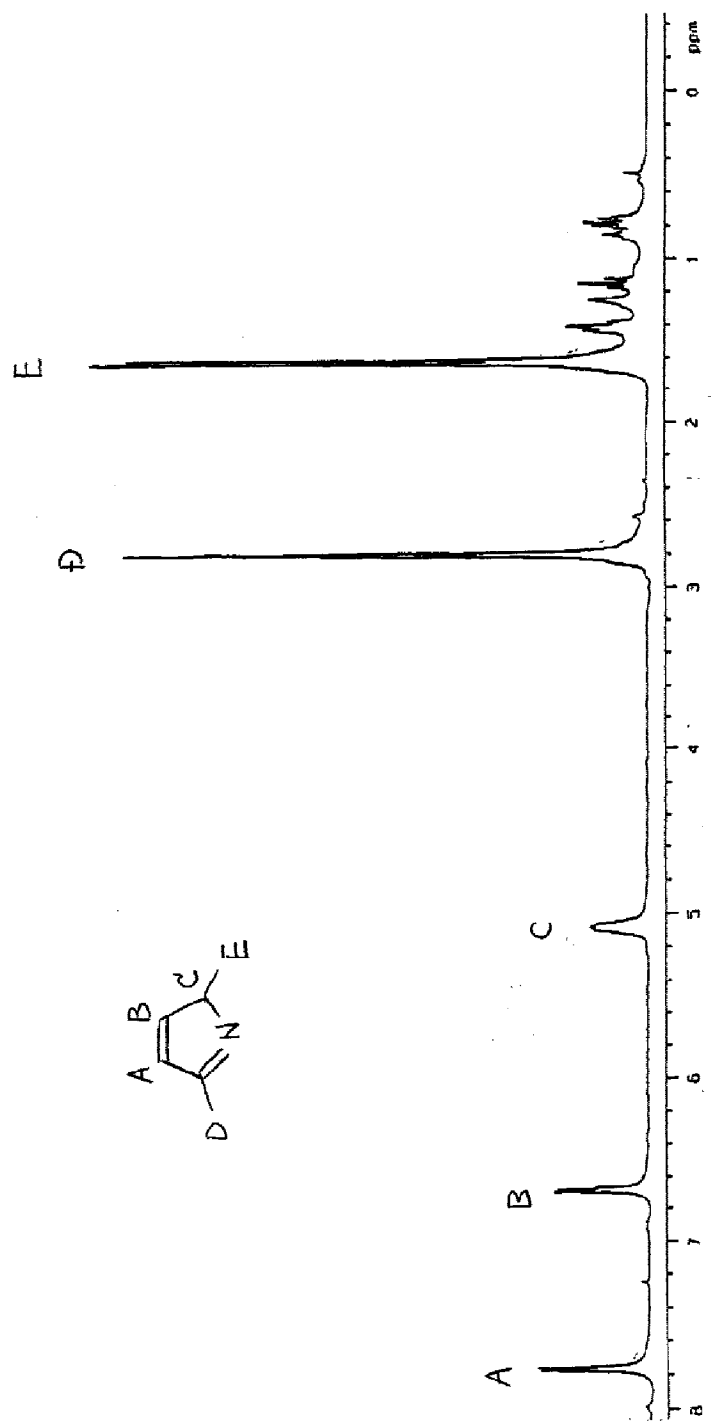
【図3】参考例2で得られた環内イミノ基含有化合物-2の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルのチャート図である。

【図4】参考例2で得られた環内イミノ基含有化合物-2のC-H COSYのチャート図である。

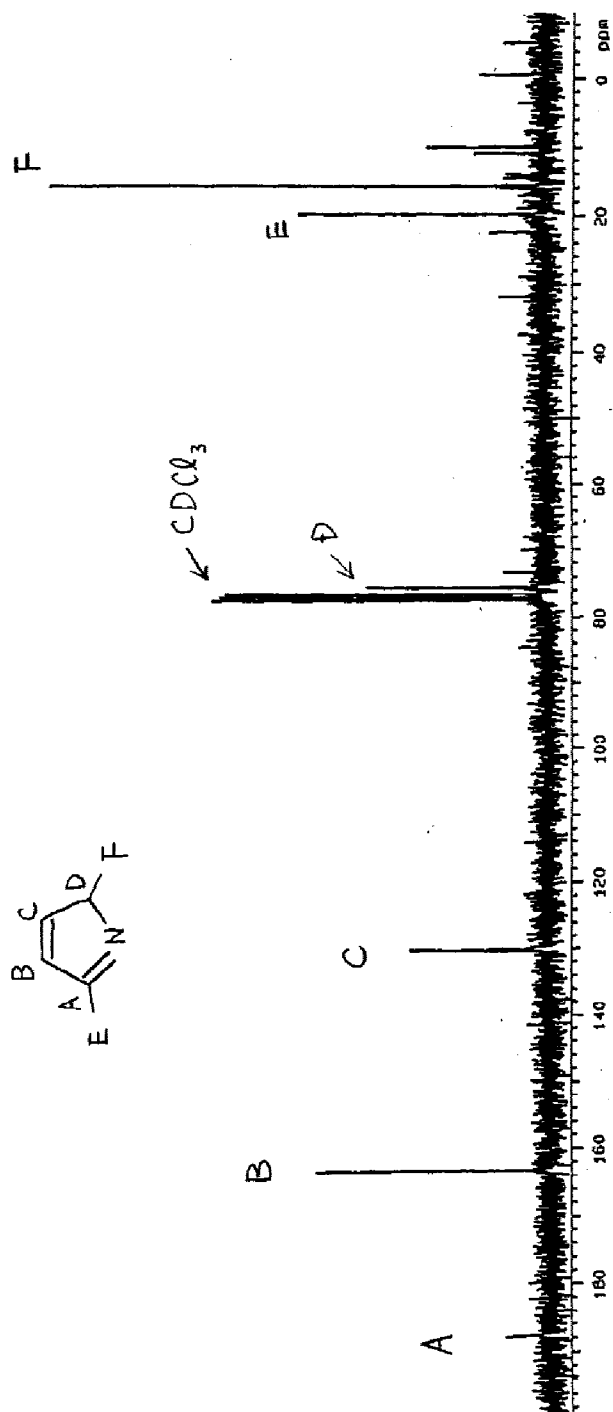
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

